



**Alexandre Francisco
Pereira dos Reis**

**Optimização do sistema MPCVD para deposição de
filmes de diamante**



**Alexandre Francisco
Pereira dos Reis**

**Optimização do sistema MPCVD para deposição de
filmes de diamante**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto e da Doutora Joana Catarina Mendes, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Robertt Ângelo Fontes Valente

professor auxiliar do departamento de engenharia mecânica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Luiz Fernando Ribeiro Pereira

professor auxiliar do departamento de física da Universidade de Aveiro

Doutor Victor Fernando Santos Neto

investigador do centro de tecnologia mecânica e automação (TEMA), do departamento de engenharia mecânica da Universidade de Aveiro. (Orientador)

Doutora Joana Catarina Mendes

investigadora do centro de tecnologia mecânica e automação (TEMA), do departamento de engenharia mecânica da Universidade de Aveiro. (Co-orientadora)

agradecimentos

Este trabalho foi efectuado sob a supervisão do Doutor Victor Neto e da Doutora Joana Catarina Mendes, do Departamento de Engenharia Mecânica. Agradeço as suas valiosas orientações, incansável dedicação bem como a partilha de conhecimento sem os quais seria impensável realizar esta tese.

Devo especial gratidão ao Professor Doutor José Grácio, por me ter motivado e indicado aos estudos na Universidade de Aveiro.

Quero agradecer também a todo o pessoal técnico do departamento de Engenharia Mecânica e ao departamento de Física da Universidade de Aveiro e em especial ao Mestre José Augusto dos Santos e ao Mestre António Festas do Departamento de Engenharia Mecânica.

Um agradecimento também à minha família e amigos, pelo muito apoio e encorajamento.

Finalmente, gostaria de agradecer ao júri pelo seu tempo e paciência.

palavras-chave

MPCVD, diamante, deposição química na fase vapor

resumo

O presente trabalho teve como principal objectivo, o estudo e montagem de um reactor, para deposição de filmes de diamante a partir da fase vapor, activado por um gerador de microondas. Do Inglês, microwave plasma-assisted chemical vapour deposition (MPCVD).

Numa primeira fase do estudo, foi necessária a pesquisa e obtenção de conhecimento na área do CVD, dos diferentes tipos de tecnologia existentes bem como um estudo dos mecanismos físico-químicos de crescimento de filmes de diamante.

Numa segunda fase, paralelamente acompanhada de pesquisa teórica, foi efectuada a montagem física do sistema, em que foram necessárias constantes limpezas, reparações e compras de componentes.

Por fim, o sistema foi testado nos parâmetros possíveis, não tendo sido criadas amostras experimentais. Foram ainda calculadas optimizações a nível mecânico, de vácuo, atmosférico e térmico.

keywords

MPCVD, diamond, chemical deposition in vapor phase

abstract

This work had as main purpose, the study, installation and optimization of a microwave plasma-assisted reactor for chemical deposition of films based on carbon-phase vapor (MPCVD).

In the first phase of the study, it was necessary to obtain knowledge and research in the area of CVD, the different types of existing technology as well as a study of the physicochemical mechanisms of diamond film growth.

In a second phase, accompanied by parallel theoretical research, the system was physically assembled, what required constant cleaning, repairs and purchases of components.

Finally, the system was tested at the possible parameters in spite that there were not created any experimental samples. Mechanical, vacuum, atmospheric and thermal optimizations were also calculated.

Índice

Índice	i
Lista de Figuras e Tabelas	ii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	iv
1 - Introdução	1
2 - Revisão da Literatura.....	2
2.1 – Histórico e métodos de crescimento de Diamante	2
2.2 - Métodos de crescimento de Diamante.....	4
2.2.1 - Deposição química a partir da fase vapor (CVD).....	4
2.2.2 - Metodos de deposição:.....	6
1.2.3 - CVD assistida por microondas (MPCVD)	8
3 – O sistema MPCVD do tema.....	13
3.1 - Estado inicial.....	13
3.2 – Análise dos sistemas do MPCVD.....	14
3.2.1 - Câmara de reacção	14
3.2.1.2 - Cálculo mecânico da câmara.....	15
3.2.3 – Sistema de geração de microondas.....	16
3.2.4 – Sistema de controlo de pressão	17
3.2.4.1 – Cálculo da capacidade de bombagem necessária	18
3.2.4.2 – Cálculo da renovação de atmosfera	19
3.2.4.3 – Unidade de controlo	21
3.2.4.4 – Esquema de montagem do sistema de vácuo.....	21
3.2.5 – Sistema de Medição e Controlo de Entrada de Gases	22
3.2.6 – Sistema de Refrigeração	23
3.2.6.1 – Simulação do Sistema de Refrigeração	25
3.2.7 – Esquema do Sistema MPCVD existente.....	28
4 – Montagem e testes do sistema	29
4.1 – Câmara e sistema de controlo de pressão	29
4.2 – Sistema de entradas de gases.....	33
4.3 – Outros sistemas ou componentes complementares.....	37
4.4 – Arranque do sistema.....	38
5 - Conclusões e propostas de optimização	39
6 – Trabalhos futuros.....	40
7 - Referências bibliográficas.....	41

Lista de Figuras e Tabelas

Tabela 1 – Propriedades principais do diamante (adaptado de [33,34]).....	2
Figura 1 - Reacções dentro da câmara de CVD (Adaptado de [35]).....	5
Figura 2. Tipos mais comuns de métodos para crescimento de filmes de diamante.....	6
Figura 3 - Desenho esquemático de um sistema MPCVD	9
Figura 4 - Fotografia da janela de um sistema NIRIM	10
Figura 5 - Modelação do reactor por Wild et al.	11
Figura 6 – Fase inicial.....	13
Figura 7 – Câmara de reacção	14
Figura 8 - Campo de Tensões Equivalentes de Von Mises.	15
Figura 9 - Análise dos deslocamentos da câmara (unidades em mm).....	16
Figura 10 – a) Gerador de micro-ondas; b) fonte de alimentação.....	17
Figura 11 – Controlador do gerador de micro-ondas.....	17
Figura 12 – Bomba de vácuo	17
Figura 13 – Unidade de controlo e display de vácuo	21
Figura 14 - Esquema de ligações de vácuo.....	22
Figura 15 – Controladores de fluxo de gás.....	23
Figura 16 – Unidade de leitura e controlo dos MFCs	23
Figura 17 – Ligações de água	24
Figura 18 – Refrigeração a ar do topo da câmara	25
Figura 19 – Simulação da refrigeração	26
Figura 20 – Simulação da refrigeração noutra perspectiva.....	26
Figura 21 - Esquema do Sistema MPCVD existente	28
Figura 22 – Estado dos O-rings	30
Figura 23 – Vácuo obtido nas primeiras simulações	30
Figura 24 – Ferramenta elaborada ao torno ligada a um T.....	31
Figura 25 – Pressão obtida após reparação de algumas fugas	32
Figura 26 – Evolução da pressão obtida após reparações	32
Figura 27 – Janela substituída	33
Figura 28 – Pressão final obtida	33
Figura 29 – “T’s” de ligação	34
Figura 30 – Novo ligador na câmara.....	35
Figura 31 – Ligação à alimentação de gás	35
Figura 32 – Ligações dos controladores de fluxo	36
Figura 33 – Ligações do sistema de vácuo utilizadas	37
Figura 34 – Ligações de controlo da pressão	37

Figura 35 – Montagem completa do sistema.....	38
Figura 36 – Geração de plasma	38

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas:

<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<i>DLC</i>	<i>Diamond Like Carbon</i>
<i>HFCVD</i>	<i>Hot Filament CVD</i>
<i>HPHT</i>	<i>High Pressure High Temperature</i>
<i>HVD</i>	<i>Artificial Heart Valve Disks</i>
<i>MPCVD</i>	<i>Microwave Plasma CVD</i>
<i>PVD</i>	<i>Physical Vapor Deposition</i>
<i>RFCVD</i>	<i>Radio Frequency CVD</i>
<i>sccm</i>	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute (flow unit)</i>
<i>TMCVD</i>	<i>Time Modulated CVD</i>
<i>BEN</i>	<i>Bias-enhanced nucleation</i>
<i>FlowDDE</i>	<i>Dynamic Data Exchange (DDE) server</i>
<i>MFC</i>	<i>Mass Flow Controllers</i>
<i>NIRIM</i>	<i>National Institute for Research in Inorganic Materials</i>
<i>ASTEX®</i>	<i>Applied Science and Technology, Inc</i>

Compostos Químicos:

Ar	Argon
CH ₄	Metano
CH ₃	Metil
Co	Cobalto
Cr	Crômio
H	Hidrogénio Atómico
H ₂	Hidrogénio
O ₂	Oxigénio
Ti	Titânio
TiC	Carboneto de Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
V	Vanádio
WC-Co	Carboneto de Tungsténio - Cobalto

Letras Romanas:

A	Área
C	Capacidade
E	Energia
F	Força Aplicada
F	Energia Livre de Helmholtz
g	Aceleração Gravítica
N	Número de Partículas
P	Pressão
P _c	Pressão no cristal
P _v	Pressão Vapor
r	Raio
R	Resistência
T	Temperatura
V	Volume

Conversões de unidade:

Pressão	1 Torr = 133.3224 Pascal
	1 Torr = 1.333224 milibar
Fluxo	1 cm ³ /m = 1 mililitro/minuto = 1 sccm
Temperatura	0°C (graus Célsius) = 273.15 K (Kelvin)

1 - Introdução

A tecnologia de MPCVD (*Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*) é de grande interesse, especialmente nas áreas que em que se pretende deposição de elevada pureza de filmes de diamante, como por exemplo na electrónica. Pode-se constatar este facto, entre muitos outros, pela revisão bibliográfica feita no início desta tese. Esta revisão aprofundou os conhecimentos nas diferentes áreas de deposição por CVD, nos revestimentos de diamante e nas tecnologias existentes de deposição, principalmente à tecnologia MPCVD bem como os diferentes tipos de reactores existentes.

Numa primeira fase prática, o sistema existente no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação, da Universidade de Aveiro, foi alvo de um estudo do seu estado inicial, componentes existentes e seu funcionamento, possíveis componentes em falta, reparações a efectuar e obtenção de manuais de apoio. Nesta fase foi ainda realizada a limpeza e manutenção de todos os sistemas e peças constituintes do sistema bem como cálculos da renovação de atmosfera, a nível mecânico, de refrigeração e de vácuo.

Numa segunda fase procedeu-se ao início da montagem e reparação do sistema de forma a permitir obter a pressão desejada na câmara, reparação esta que se tornou longa e demasiado consumidora de tempo, acabando por comprometer o avanço pretendido na realização do trabalho.

Após a obtenção da pressão necessária ao funcionamento nos diferentes blocos do sistema, realizou-se a montagem do sistema completo de controlo de pressão (válvulas e controladores de pressão), do sistema de entrada de gás e ligações e testes da refrigeração.

Apesar do sistema ter ficado pronto a funcionar, tendo-se chegado a arrancar o sistema para a obtenção de plasma, este não foi afinado, pelo que não se realizaram as optimizações devidas e não se procedeu à deposição de filmes de diamante.

2 - Revisão da Literatura

2.1 – Histórico e métodos de crescimento de Diamante

Provavelmente, mais do que qualquer outro material ou pedra preciosa, os diamantes estão presentes na história e herança cultural da raça Humana. Durante séculos, foram apreciados pela sua escassez, e continuam a ser um símbolo de riqueza e prestígio nos dias de hoje.

A palavra diamante, vem do grego “Adamas”, que tem como significado “indestrutível”. Os diamantes foram inicialmente extraídos na Índia, há mais de 4000 anos [26], mas a era do diamante moderno só começou em 1866, quando enormes depósitos de diamantes foram descobertos em Kimberley, África do Sul, criando um enorme crescente de exploradores europeus. Esta riqueza criada ajudou a subscrever o Império Britânico, e mudou o destino de muitos países Africanos. Além de seu recurso, como pedras preciosas, os diamantes, mais do que qualquer outro material, pela sua estrutura e pelo seu forte vínculo químico, possuem uma série notável de propriedades físicas, atingindo os extremos em várias dessas propriedades [1,2] como podemos verificar na tabela 1. Estas propriedades tornam o Diamante altamente desejado, principalmente na indústria, mas o seu uso prático tem sido limitado devido à sua escassez e custo.

Tabela 1 – Propriedades principais do diamante (adaptado de [33,34])

Propriedade	Valor	Unidades
Dureza	100	GPa
Resistência à tracção	>1.2	GPa
Resistência à compressão	>110	GPa
Densidade	3.52	g cm ⁻³
Modulo de Young	1.22x10 ³	GPa
Coeficiente de Poisson	0.2	Adimensional
Coeficiente de expansão térmica	1.1x10 ⁻⁶	K ⁻¹
Condutividade térmica	20	W cm ⁻¹ K ⁻¹
Parâmetro de choque térmico	3.0x10 ⁸	W m ⁻¹
Índice de refração óptico (a 591 nm)	2.41	Adimensional
Constante Dielétrica	5.7	Adimensional
Mobilidade de electrões	2000-2200	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Banda de energias proibidas	5.45	eV
Resistividade	10 ¹³ - 10 ¹⁶	Ω cm ⁻¹
Força de flexão (a 23°C)	427000	psi
Ponto de fusão	4000	°C

Entre outras propriedades, o diamante é o material conhecido com a mais elevada dureza, tem a maior condutividade térmica à temperatura ambiente, é transparente sobre uma vasta gama de comprimento de onda, é o material mais rígido, o menos compressível, e é inerte à maioria dos reagentes químicos. Infelizmente, tem-se revelado muito difícil de explorar essas propriedades, devido ao custo e escassez de grandes diamantes naturais, e ao facto do diamante estar apenas disponível na forma de pedras ou grãos. Há pouco mais de 200 anos, tomou-se conhecimento de que o diamante é composto exclusivamente de carbono [3], e muitas tentativas foram feitas para sintetizar diamante artificial, utilizando como matéria-prima a forma mais comum de carbono, a grafite. Esta revelou-se extremamente difícil, principalmente porque à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o grafite é termodinamicamente o alótropo estável do carbono. Embora as entalpias padrão de diamante e grafite só difiram de $2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ [4], uma grande barreira de activação separa as duas fases, impedindo a interconversão entre eles à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Ironicamente, esta barreira de energia de grande porte, que faz o diamante tão raro, é também responsável pela sua existência, uma vez que formado, o diamante não se pode converter espontaneamente na grafite mais estável.

Para ultrapassar estes problemas, os investigadores perceberam que, para crescer cristais de diamante, as condições necessárias são as em que o diamante tem a fase mais estável. O conhecimento das condições em que o diamante natural é formado, ou seja a grande profundidade, sugeriu que o diamante poderia ser formado pelo aquecimento de carbono sob extrema pressão e temperatura [5]. Este processo constitui a base da técnica de crescimento chamada alta pressão, alta temperatura (HPHT) [5], inicialmente comercializada pela *General Electric*, e que tem sido utilizada para produzir diamante sintético há mais de 5 décadas. Neste processo, a grafite é comprimida numa prensa hidráulica atingindo altas pressões, e aquecida a mais de 2000 K, na presença de um catalisador metálico adequado, até que se cristaliza diamante [26].

Os cristais de diamante produzidos desta forma, são utilizados para uma vasta gama de produtos e processos industriais, que utilizam a dureza e alta resistência ao desgaste do diamante, no entanto, a desvantagem do método HPHT é o elevado custo de produção que atinge. O que é necessário é um método financeiramente viável de produção de filmes de diamante, de forma que possa permitir a exploração das suas propriedades superlativas, por outras palavras, uma fina película de diamante. Para tal existem métodos diferentes de crescimento de diamante que são mencionados em seguida.

2.2 - Métodos de crescimento de Diamante

Ao invés de tentar duplicar o método da natureza para a criação de diamante (como no método HPHT), o diamante pode ser produzido se átomos de carbono forem adicionados um-a-um a uma estrutura inicial, de tal forma que se forme uma rede tetraédrica de carbono. Se isto pudesse ser realizado a partir da fase gasosa usando uma pressão muito menor do que em HPHT, haveria uma vantagem óbvia em termos de equipamento e custos. Estas investigações levaram a experiências de Eversole (1958) *et al.* e Deryagin *et al.* (1968) [6, 7], em que a decomposição térmica de gases contendo carbono sob pressão reduzida foi usada para crescer diamante na superfície natural de cristais de diamante aquecido a 900°C. No entanto, a taxa de crescimento nestas primeiras experiências foi baixa, já que grafite foi co-depositada com o diamante levando a fases impuras misturadas. Avanço veio na década de 70, quando o grupo de Angus descobriu que a presença do hidrogénio durante o processo de deposição promove a formação da estrutura sp^3 (diamante) em detrimento de sp^2 (grafite) [8, 9]. Trabalhos subsequentes de investigadores Russos mostraram que a deposição química na fase vapor poderia ser usada para crescer cristais de diamante em substratos não-diamante [10, 11]. Em 1982, investigadores japoneses no Instituto Nacional de Investigação em Materiais Inorgânicos (NIRIM) construíram um reactor de filamento quente, onde cresceram filmes de diamante de boa qualidade sobre substratos de não-diamante a taxas de cerca de 1µm/h [12, 13]. No ano seguinte o mesmo grupo relatou outro método para crescimento de diamante usando um reactor de plasma de microondas [14, 15]. Esta série de avanços tecnológicos estimularam o interesse mundial em filmes de diamante depositados por CVD.

2.2.1 - Deposição química a partir da fase vapor (CVD)

A deposição dos átomos de carbono, na forma de diamante, implica uma reacção química entre o gás [16], que depois de activado contém radicais livres de hidrocarbonetos, e a superfície sólida do substrato ou do próprio diamante já crescido. Todas as técnicas de produção requerem algum tipo de activação do gás para a produção do vapor químico reagente. Essa activação pode ser feita por um processo térmico, por uma descarga eléctrica ou por uma chama de combustão. Normalmente, o gás que fornecerá os átomos de carbono para a deposição é diluído em excesso de hidrogénio (gás), que irá compor cerca de 99% da mistura. O substrato, em que ocorre o crescimento do diamante, é mantido [17] a temperaturas entre 700 °C e 1000 °C para assegurar a

formação de diamante. Como resultado, obtém-se a deposição de carbono sob a forma de estrutura sp^3 e outras formas amorfas de carbono.

A concentração de hidrogénio atómico também tem um efeito positivo no crescimento de diamante [18]. Admite-se que o crescimento de cristais de diamante nessas condições, a partir de fase gasosa, não é apenas por causa de um processo de passo simples, mas devido a várias fases e fenómenos [19,20] descritos em seguida:

- 1 - Ativação da mistura de gases
- 2 - Transporte dos gases activos para o substrato
- 3 - Deposição simultânea em sp^2 e sp^3
- 4 - Dissolução do carbono sp^2 depositado na fase gasosa

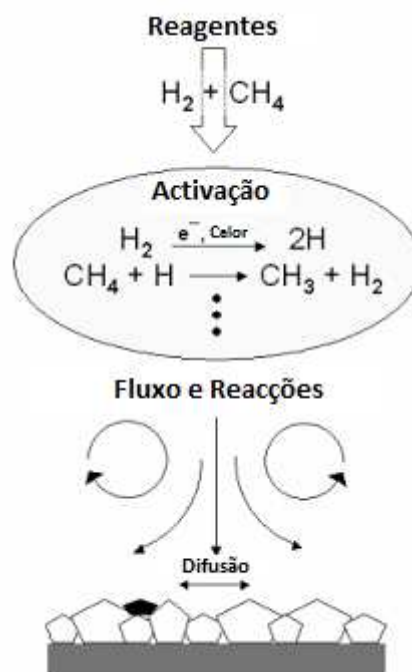


Figura 1 - Reacções dentro da câmara de CVD (Adaptado de [35])

2.2.2 - Metodos de deposição:

Existem vários métodos de deposição para crescer filmes finos de diamante, os principais são indicados da figura 2 e descritos em seguida.

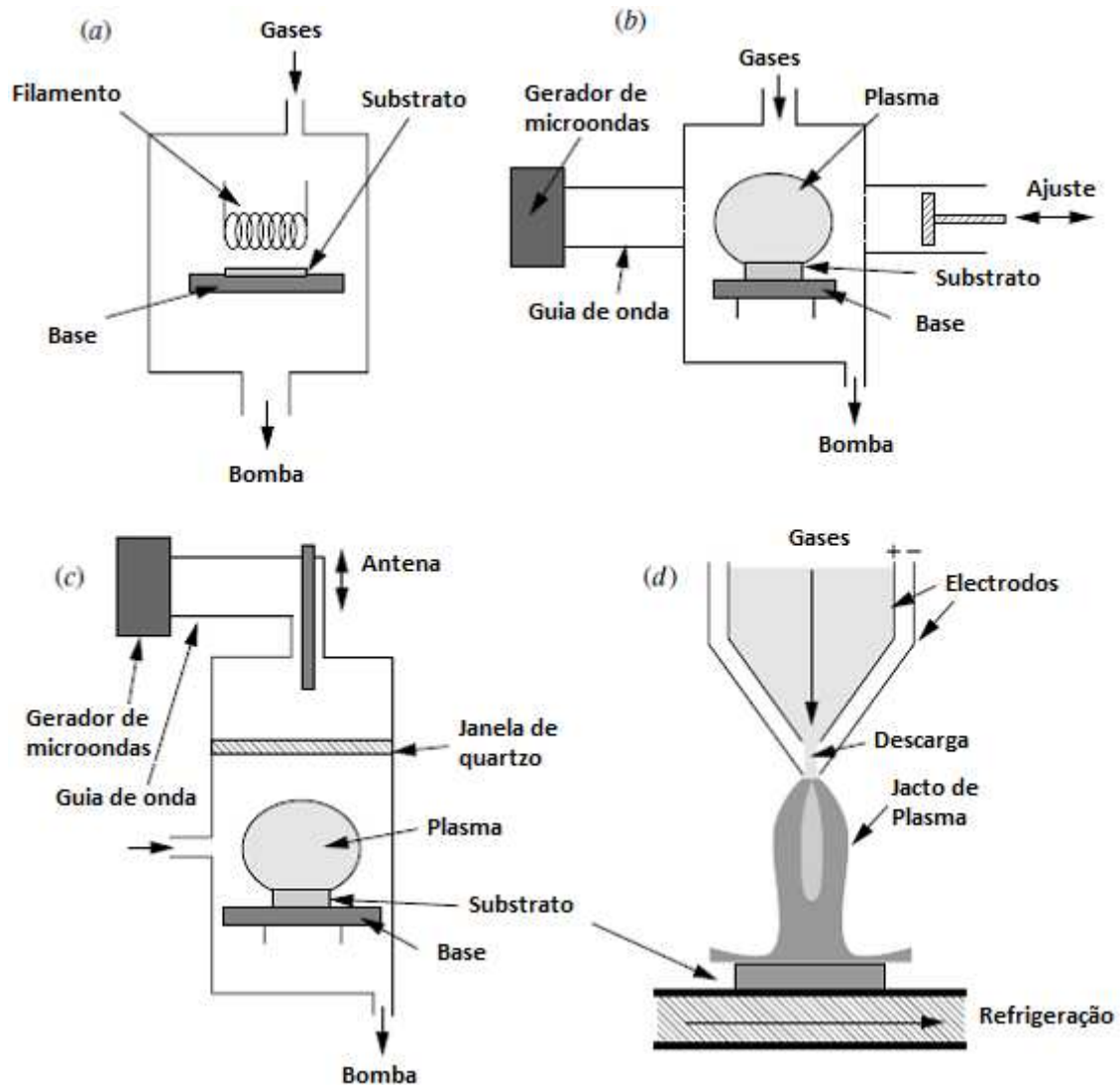


Figura 2. Exemplos de alguns dos tipos mais comuns de métodos para crescimento de filmes de diamante.

(a) filamento quente, (b) reactor de plasma de microondas, (c) Reactor microondas tipo "ASTEX®", e (d) Arco DC (tocha de plasma).

Um dos métodos mais utilizados é o CVD activado por filamento quente (HFCVD do inglês Hot Filament CVD) pois é mais económico comparadamente com outros sistemas, fácil de operar, de baixa manutenção, e uma taxa de crescimento de 1 a 10 $\mu\text{m/h}$, dependendo das condições de deposição [21]. No entanto, sofre também inconvenientes.

O facto da pureza dos filmes de diamante depositados por HFCVD ser baixa, devido à contaminação com impurezas provenientes do filamento, não permite a sua aplicação na indústria electrónica.

Outro método de deposição por CVD é o Jacto de plasma (ou métodos de tocha de plasma), e foi introduzido na metade final da década de 1980. Neste sistema, um fluxo elevado de gás (litros por minuto, em comparação com cm^3 por minuto usado em HF e MPCVD) passa por uma descarga eléctrica criando um jacto de partículas ionizadas, átomos e radicais, que depois se expandem para uma câmara secundária onde se encontra o substrato. Jactos de plasma são normalmente identificados pela pressão dentro da câmara secundária, de 100 Torr a 1 atm, e pelos métodos em que a descarga eléctrica é sustentada. A característica principal das técnicas de jacto de plasma é a elevada taxa de crescimento que pode ser alcançada (superior a $100 \mu\text{m/h}$) [26]. No entanto, a principal desvantagem para um sistema de tão alta energia e altas taxas, é que a área de deposição é limitada à pequena área atingida pelo jacto (geralmente cerca 1 cm^2) [26]. Outra grande desvantagem é a refrigeração do substrato, uma vez que manter as temperaturas do substrato uniformes, num sistema de elevado poder e rápida variação é difícil. Mesmo com uma refrigeração excelente, o choque térmico no substrato, quando o jacto é iniciado e finalizado, impede o uso de vários materiais para o substrato. O silício quebra muitas vezes, de modo que o material de escolha é geralmente Mo, mas mesmo com Mo, a rápida contracção do substrato refrigerado, que ocorre quando o jacto é desligado, faz com que muitas vezes o revestimento de diamante se desagregue do substrato, formando uma placa de diamante desagregada do substrato. Para efeitos de criação de um revestimento aderente, este é obviamente um problema, mas por outro lado, torna-se num método simples para fazer películas de diamante [26].

Outros métodos de deposição para crescer filmes finos de diamante, têm sido utilizados com sucesso, incluindo CVD assistido por laser, RF, deposição por laser pulsado, e crescimento hidrotérmico, métodos estes detalhados em Dischler & Wild (1998). Contudo, ainda continua a haver dúvidas se algum destes será capaz de competir com MPCVD, método de escolha para a elevada taxa de crescimento, de alta qualidade, e deposição em grande área descrito em seguida.

1.2.3 - CVD assistida por microondas (MPCVD)

Deposição química a partir da fase vapor assistida por microondas (MPCVD ou do Inglês MWCVD - Microwave plasma chemical vapor deposition) é uma técnica comumente utilizada para crescimento de diamante [21-25]. Um esquema de um sistema deste tipo encontra-se na figura 3.

As condições de utilização deste tipo de reactor, são semelhantes ao HFCVD (Hot Filament CVD) diferindo na fonte de activação uma vez que se cria um plasma a partir de micro-ondas ao invés de aquecimento por filamento, e apesar de ser significativamente mais caro devido à complexidade do magnetron e dos pistons de afinação das ondas, está agora entre as técnicas de crescimento de diamante mais utilizadas. Num reactor MPCVD, a potência de microondas, normalmente com uma frequência na ordem dos 2.45 GHz, é acoplada à câmara através de uma conduta (tubagem) e de uma janela de quartzo, a fim de criar uma descarga na câmara. A energia das microondas é induzida nos electrões em fase gasosa, transferindo-a para o gás através de colisões. Isto leva ao aquecimento e dissociação das moléculas do gás, à formação de espécies activas e, finalmente, deposição de diamante sobre um substrato, que está imerso no plasma. MPCVD confere filmes com boa uniformidade, qualidade, homogeneidade e ainda estabilidade no processo. As características standard para este tipo de sistemas para deposição de filmes de diamante é uma taxa de crescimento de 1 a 10 $\mu\text{m/h}$, apesar de se encontrar na literatura, referências a velocidades de crescimento maiores, de até 40 $\mu\text{m/h}$ [26], temperatura do substrato entre 600 e 1100 °C, pressão dentro da câmara na faixa de 10 a 100 Torr e percentagens de gás de 1 a 2%, mas o fluxo total de gás é normalmente maior do que em HFCVD, variando, por exemplo, de 100 para 1000 sccm. Os sistemas MPCVD podem revestir áreas até cerca de 10 cm de diâmetro, mas a principal desvantagem de um sistema MPCVD é o seu custo.

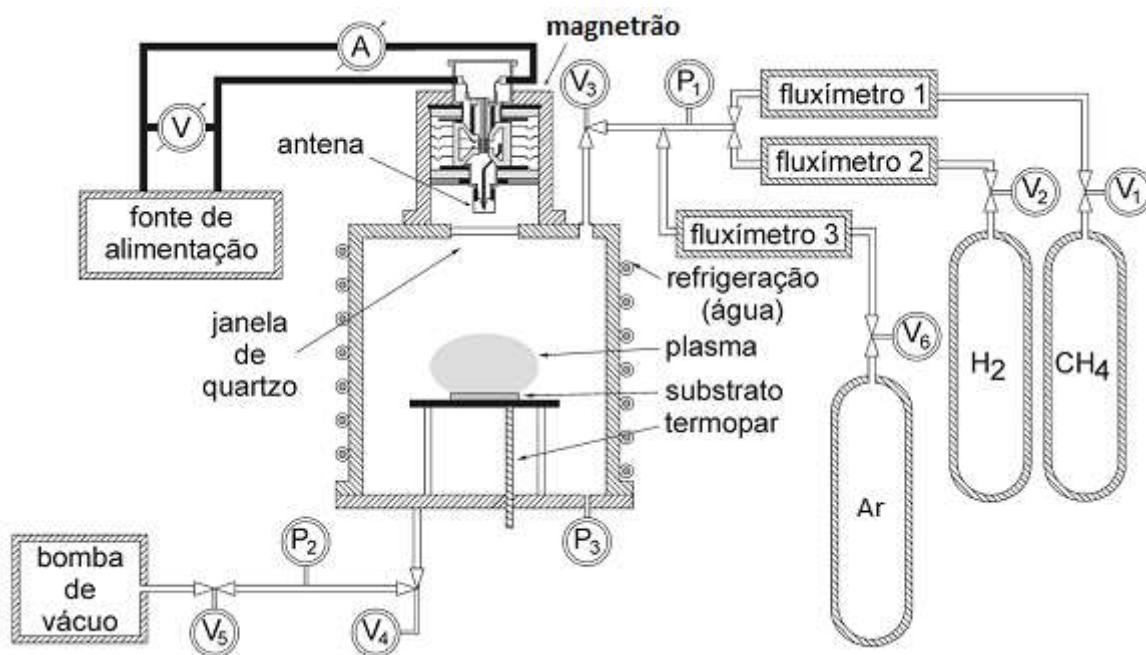


Figura 3 - Desenho esquemático de um sistema MPCVD (Adaptado de [36])

Os dois tipos de reactor MPCVD mais comuns são os NIRIM (Figura 1b) e os ASTEX® (Applied Science and Technology, Inc. - figura 1c).

No NIRIM [27], um tubo de quartzo é inserido e adequado para a propagação micro-ondas de 2,45 GHz. O arranjo permite que o campo eléctrico máximo seja centrado no meio do tubo de descarga, criando um plasma estável nessa posição. A posição exacta do plasma pode ser alterada e ajustada através de um sintonizador de afinação das ondas. O substrato é introduzido a partir do fundo do tubo de descarga usando uma vara dieléctrica para evitar a fuga de microondas para o exterior.

O reactor contém os reagentes e substrato em condições de processo. Microondas aquecem o gás e o substrato de uma forma dependente da frequência de microondas. No entanto, para formar um plasma, é necessária a presença de electrões livres no gás. Um evento de ionização favorável, desencadeado naturalmente ou intencionalmente, fornece electrões livres para o gás. Os electrões livres gerados, são acelerados pelo forte campo eléctrico de ondas local permanente na guia de ondas. Estes electrões perdem energia por colisão com moléculas de gás no reactor, excitando as moléculas do reagente. Sucessivas excitações, ou colisões com um electrão suficientemente energético resultará na dissociação de moléculas de gás para a produção de espécies radiculares ou iónicas. Uma cascata de ionização é criada e uma concentração de equilíbrio de electrões livres é alcançada quando a taxa de produção de electrões é compensada pela taxa de perda de electrões. Transições electrónicas em moléculas em estado “animado” produzem radiação que faz com que a região brilhe. O plasma gerado durante condições de

deposição de diamante assume, normalmente, a forma de uma bola de gás roxo ou azul brilhante (Ver Figura 4).

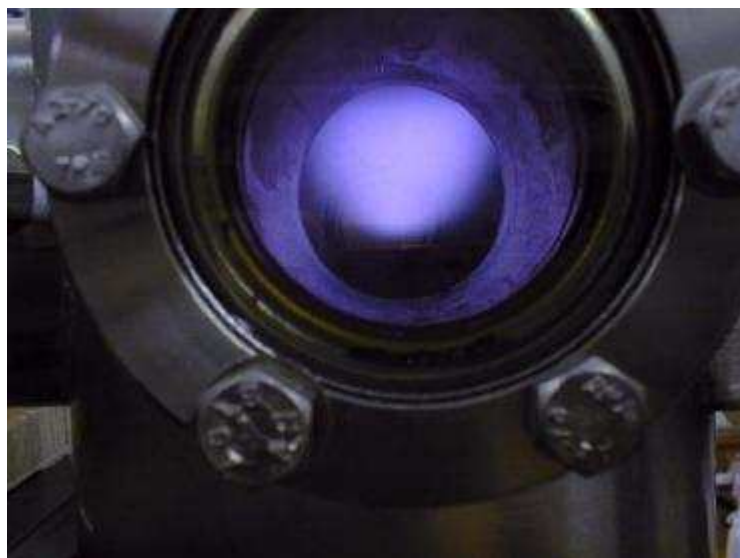


Figura 4 - Fotografia da janela de um sistema NIRIM [37]

No reactor do tipo NIRIM, a temperatura do substrato não pode ser controlada de forma independente a partir dos parâmetros de plasma uma vez que o substrato é imerso no plasma. Uma solução para este problema é encontrada no sistema desenvolvido pela ASTEX®.

Num reactor do tipo ASTEX®, concebido no final dos anos 80 [28] (Figura 1c), o plasma pode ser gerado sobre um substrato, remoto de todas as superfícies do reactor. Isso minimiza o efeito do aquecimento do substrato, permitindo um controle independente dos parâmetros de plasma e substrato.

Neste reactor as microondas entram na câmara, que é refrigerada a água, por uma guia de onda (simplificando, um tubo) através de uma janela de quartzo. O diâmetro interior da câmara é escolhido por forma a que apenas um modo radial de microondas de 2,45 gigahertz possa ser sustentado na cavidade. Substratos grandes de 10 centímetros de diâmetro podem ser revestidos, posicionando-os numa fase aquecida por baixo da bola de plasma que se forma imediatamente acima dela. Microondas de potência até 5 kW podem ser usados neste tipo de sistemas, permitindo obter taxas de crescimento superiores a $10\mu\text{m/h}$.

Ajuste adicional do circuito de microondas é possível usando o aquecedor de substrato móvel para ajustar a geometria da cavidade. Na realidade, os reactores são internamente muito mais complexos do que simples cilindros, devido à presença de portas de serviço,

soldas, testes de diagnóstico e assim por diante. Em geral, só é possível prever a estrutura do campo electromagnético, e, portanto, a localização de plasma, pela solução numérica das equações de Maxwell no volume do reactor por inteiro, como no trabalho de modelagem de Wild et al [31], como podemos observar na figura 5 em que está representado um diagrama com o campo electromagnético e localização do plasma.

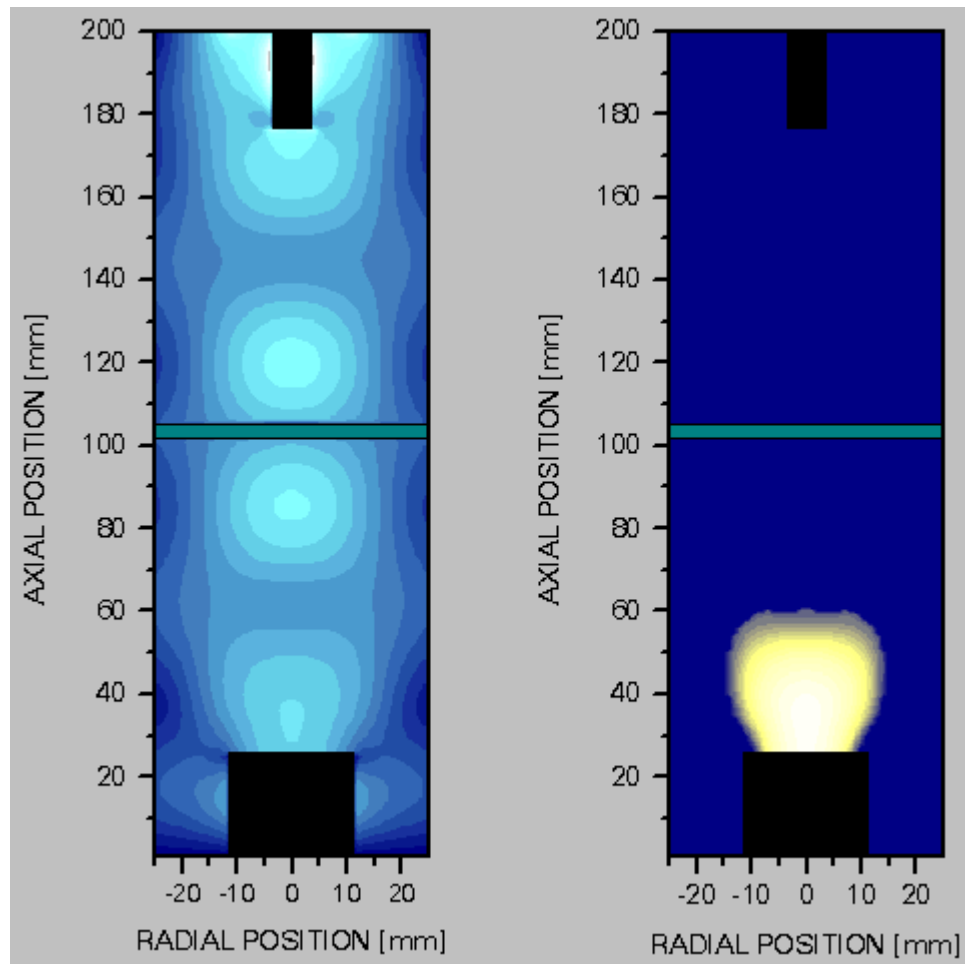


Figura 5 - Modelação do reactor por Wild et al. O diagrama à esquerda mostra a intensidade do campo eléctrico calculado no reactor, enquanto a da direita mostra a localização de plasma calculada. A barra através do centro do reactor representa a posição da janela de quartzo. [37]

A geração do plasma ocorre pelos mesmos mecanismos, conforme discutido acima para o reactor NIRIM, na região (ões) onde a intensidade do campo eléctrico local é maior. O reactor ASTEX®, ou pequenas variações do mesmo formam o tipos de reactores MPCVD mais comuns. O reactor de microondas utilizado nesta tese é em si uma variante do design ASTEX®.

Energia de activação elevada, e portanto, maiores taxas de crescimento, estão entre outras vantagens dos sistemas de microondas quando comparados a outros tipos de reactores, vantagens estas como poderem usar uma variedade de misturas de gases, incluindo misturas com elevado teor de oxigénio, ou que contenham cloretos entre outros. O facto de nenhum filamento estar envolvido nesta tecnologia faz com que o sistema MPCVD inerentemente mais limpo do que os sistemas HFCVD, tornando-se assim o sistema de escolha para aplicações eletrónicas. Além disso, a presença de um significativo número de iões permite a possibilidade de, deliberadamente, alterar as condições de deposição polarizando o substrato. O uso mais importante para este sistema tem sido a chamada nucleação reforçada (BEN do inglês Bias-enhanced nucleation) [29, 30], segundo o qual um potencial negativo (tipicamente 100-200V) é aplicado ao aquecedor de substrato nos primeiros minutos de processo de deposição. Acredita-se que este método acelere os iões que contêm carbono para o substrato, criando uma camada superior no substrato rica em carbono. Isto tem dois efeitos importantes: (i) A taxa de nucleação inicial é muito maior, e (ii) o filme resultante tem uma extensão muito maior, permitindo crescimento de filmes com uma orientação preferencial.

3 – O sistema MPCVD do tema

3.1 - Estado inicial

Como salientado no início da dissertação, o objectivo do presente trabalho era o de efectuar o levantamento do estado em que se encontrava o reactor MPCVD do Centro de Tecnologia Mecânica e Automação da Universidade de Aveiro, e colocá-lo em funcionamento para a produção de filmes finos de diamante.

Este reactor foi inicialmente projectado e começado a ser montado pelo grupo de investigação em nanotecnologia, mas nunca chegou a ser concluído.

Importa pois, numa primeira fase do trabalho, proceder ao levantamento do estado do equipamento, nomeadamente cada um dos sistemas constituintes assim como componentes em falta e avaliar o seu estado de funcionamento. Na figura 6 apresenta-se uma vista parcial do equipamento.

Desta forma, na subsecção seguinte proceder-se-á à análise acima referida.



Figura 6 – Fase inicial

3.2 – Análise dos sistemas do MPCVD

3.2.1 - Câmara de reacção

A câmara de reacção do sistema (ver figura 7), isto é, o espaço onde o processo conducente à deposição dos filmes ocorre, foi construída em aço inox com geometria cilíndrica. Possui uma janela de visualização que poderá permitir a colocação de actuadores ou sensores (com alguma alteração), uma porta de acesso ao interior e uma janela de quartzo na parte superior para a passagem das microondas para a câmara. Tem ainda uma saída no lado de trás para ligação da bomba de vácuo, uma câmara em toda a volta na zona superior (zona do plasma) para refrigeração com uma entrada e uma saída e três entradas de gás no topo da câmara junto à janela de quartzo de passagem das microondas. Podemos verificar na figura 7 a câmara do reactor existente.



Figura 7 – Câmara de reacção

3.2.1.2 - Cálculo mecânico da câmara

Para a realização do cálculo mecânico da câmara foi utilizado o software de modelação, análise de elementos finitos e de cálculo estrutural Solidworks em que a malha foi gerada automaticamente pelo programa.

De modo a simular o processo de vácuo, foi imposta uma condição fronteira do tipo pressão, em toda a superfície da câmara. A pressão imposta foi de 10^5 Pa, resultado aproximado da diferença de pressão atmosférica ($1,01325 \times 10^5$ Pa) com a pressão base de trabalho (0,13 Pa). Na Figura 8 é apresentado o campo de tensões equivalentes de Von Mises com um factor de escala elevado para uma boa percepção da deformação.

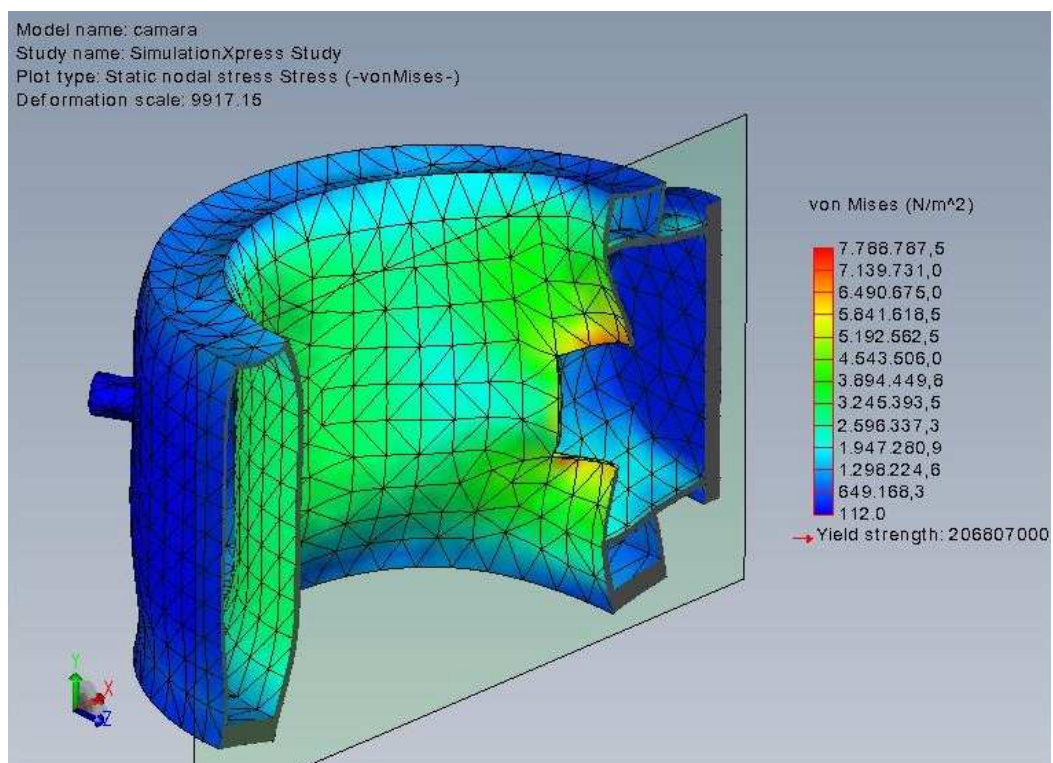


Figura 8 - Campo de Tensões Equivalentes de Von Mises.

Nas condições de trabalho, o material fica submetido a uma tensão máxima inferior a 8MPa que está muito aquém da tensão de cedência do Inox AISI 304 (210MPa).

Na Figura 9 são apresentados os deslocamentos que a câmara sofre com a pressão aplicada nas suas paredes. É possível observar, através da análise feita, que as paredes da câmara sofrem uma deformação máxima de $2,7\mu\text{m}$, o que não é significativo.

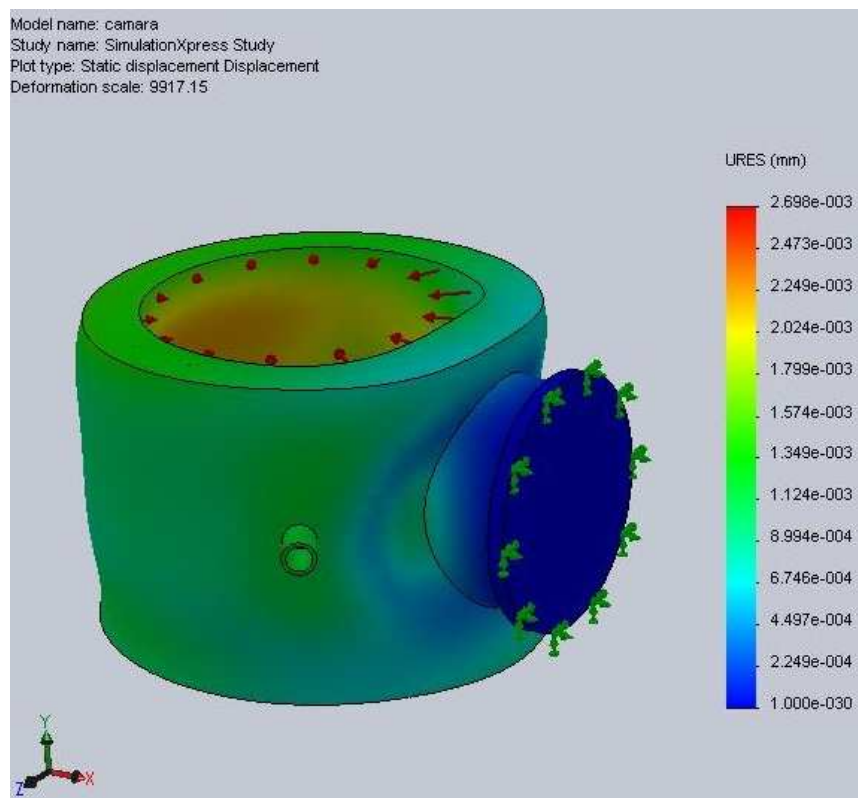


Figura 9 - Análise dos deslocamentos da câmara (unidades em mm).

3.2.3 – Sistema de geração de microondas

O gerador de microondas utilizado é um SAIREM de referência GMP 60 KSM refrigerado a água num mínimo de 5l/min, que está adequado para a propagação de micro-ondas de 2,45 GHz (+/- 0,025 GHz) com uma potência de 6KW, possível de ajuste de 10 a 100% e com uma estabilidade acima de 1%. Este gerador é alimentado por uma fonte de alimentação exterior conectada trifásicamente a 380 / 415 V + terra a 10 KVA com transformador e filtros integrados, consumindo 9KVA à potência máxima e refrigerada com um caudal mínimo de 1l/min. O gerador e fonte de alimentação perfazem um total de 81Kg com 32 e 49Kg respectivamente e são apresentados na figura 10.

a)



b)



Figura 10 – a) Gerador de micro-ondas; b) fonte de alimentação

O sistema tem ainda um controlador SAIREM PIL 408 ligado à tensão de 240V a uma frequência de 50Hz, cujo painel frontal se apresenta na figura 11.



Figura 11 – Controlador do gerador de micro-ondas

3.2.4 – Sistema de controlo de pressão

De forma a garantir um processo de deposição eficaz, é necessário ter uma bomba de vácuo dimensionada para o sistema e para as condições de deposição.

A bomba de vácuo existente é uma Adixon Pascal 2005SD, que tem uma capacidade de bombagem de $5.4 \text{ m}^3/\text{h}$, e apresenta-se na figura 12.



Figura 12 – Bomba de vácuo

3.2.4.1 – Cálculo da capacidade de bombagem necessária

Para uma correcta avaliação da bomba de vácuo, realizou-se um cálculo considerando a equação (1) [32], as condições de trabalho presentes na deposição de filmes de carbono, capacidade de bombagem da bomba de vácuo de 5.4 m³/h (1.5 l/s), o volume da câmara (cerca de 6,5 l) e um tempo máximo de 3 min para atingir a pressão mínima base de início do ciclo de 0,13 Pa (cerca de 1x10⁻³ Torr). Verificamos então que a bomba existente é mais do que suficiente para o necessário (0.49 l/s), mesmo sendo a inferior da sua gama.

$$t = 2.3 \frac{V}{S} \times \log\left(\frac{P1}{P2}\right) \quad (1)$$

t - tempo [s]

V - volume da câmara [l]

S - capacidade de bombagem [l/s]

P1 - pressão inicial [mbar]

P2 - pressão final [mbar]

Passando para uma gama inferior, temos de ter em atenção a pressão final conseguida pelas bombas dessa gama, que poderia não seria suficiente para o pretendido (0.13 Pa), portanto a escolha da bomba deve de ser cuidadosamente efectuada. No caso de se fabricar um novo reactor, ou uma outra situação em que fosse necessária uma nova bomba de vácuo, poderia procurar-se um tipo de bomba diferente, por exemplo de outro fabricante, que tivesse uma com os requisitos necessários, optimizando assim a compra da mesma. Para o caso, isso não foi necessário mas ficam os requisitos mínimos da bomba a utilizar:

Pressão mínima base a atingir: 0,13 Pa

Capacidade de bombagem: 0.49 l/s

3.2.4.2 – Cálculo da renovação de atmosfera

Um cálculo interessante a efectuar é determinar o tempo de permanência das partículas de gás na câmara de reacção, ou seja, o tempo que o sistema precisa para renovar o gás dentro dele com um dado fluxo de gás.

Vamos utilizar novamente o volume total da câmara de cerca de 6,5 litros. Considere-se também o fluxo de gás para o sistema de 150 sccm (do inglês Standard Cubic Centimeters per Minute – cm^3/min), e a pressão de deposição de 30 Torr (tipicamente).

Pela lei de Boyle, sabemos que um dado volume (V) de massa de gás, a temperatura constante, é inversamente proporcional à sua pressão (P), portanto $PV = \text{Constante}$.

Embora isto seja apenas verdade para um gás ideal, podemos supor que a mistura de gás na câmara, devido à baixa pressão, se comporta como um gás ideal.

Portanto:

$$V_1P_1 = V_2P_2$$

Onde V_1 e P_1 são o volume por minuto e pressão do gás a entrar no sistema pelo controlador de fluxo ($P_1 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$).

V_2 e P_2 são o volume por minuto (cm^3/min ou mL/min) e pressão da mistura de gás dentro da câmara do sistema.

$$V_2 = \frac{150 \times 760}{30} = 3000 \text{ mL} / \text{min} = 3.0 \text{ L} / \text{min}$$

Sabendo que o volume do sistema é aproximadamente 6.5 litros, o tempo de residência do gás (t), será dado por:

$$t = \frac{V_T}{V_2} = \frac{6.5}{3.0} = 2.167 \text{ min} = 130 \text{ sec}$$

Este cálculo significa que 130 segundos é o tempo mínimo de modulação para ter efeito no processo de deposição.

Se quisermos considerar um aumento da temperatura dentro da câmara do sistema, temos apenas que multiplicar o valor de V_2 obtido pelo quociente das temperaturas.

Por exemplo, considerando uma temperatura ambiente de 20°C e temperatura média dentro da câmara de 400°C (673K), dado que a temperatura máxima é atingida apenas no plasma e não em toda a câmara que está sujeita ao vácuo e à renovação de atmosfera, obtemos o seguinte cálculo:

$$T_1/T_2 = 0.435$$

Portanto neste caso teríamos:

$$V_2 = 6.9 \text{ l/min}$$

E o tempo de residência do gás (t), será dado por:

$$t = \frac{V_T}{V_2} = \frac{6.5}{6.9} = 0.94 \text{ min} = 57 \text{ seg}$$

Valor facilmente esperado, uma vez que os gases expandem com o aumento da temperatura.

3.2.4.3 – Unidade de controlo

Para controlar e monitorizar a pressão é utilizada uma unidade de controlo e display de vácuo Thyracont VD9 representada na figura 13. Pode ser conectada com todos os transmissores activos Thyracont (VSP62, VSM72, VSH82, VSC42C, VSC42, VSP52) e também em combinação. O instrumento pode ser utilizado como unidade de controlo inteligente para aplicações em aparelhos e instalações de engenharia ou construção de equipamentos especiais como é o caso.



Figura 13 – Unidade de controlo e display de vácuo

3.2.4.4 – Esquema de montagem do sistema de vácuo

Na Figura 14 é apresentado o esquema da montagem do sistema de vácuo, onde está previsto uma válvula principal de diafragma e uma electro-válvula que é comandada pelo controlador de pressão com controlo proporcional e diferencial (PD) relativamente à pressão predefinida. Faz também parte do sistema de vácuo uma válvula de exaustão que permite a entrada de ar para abertura da câmara.

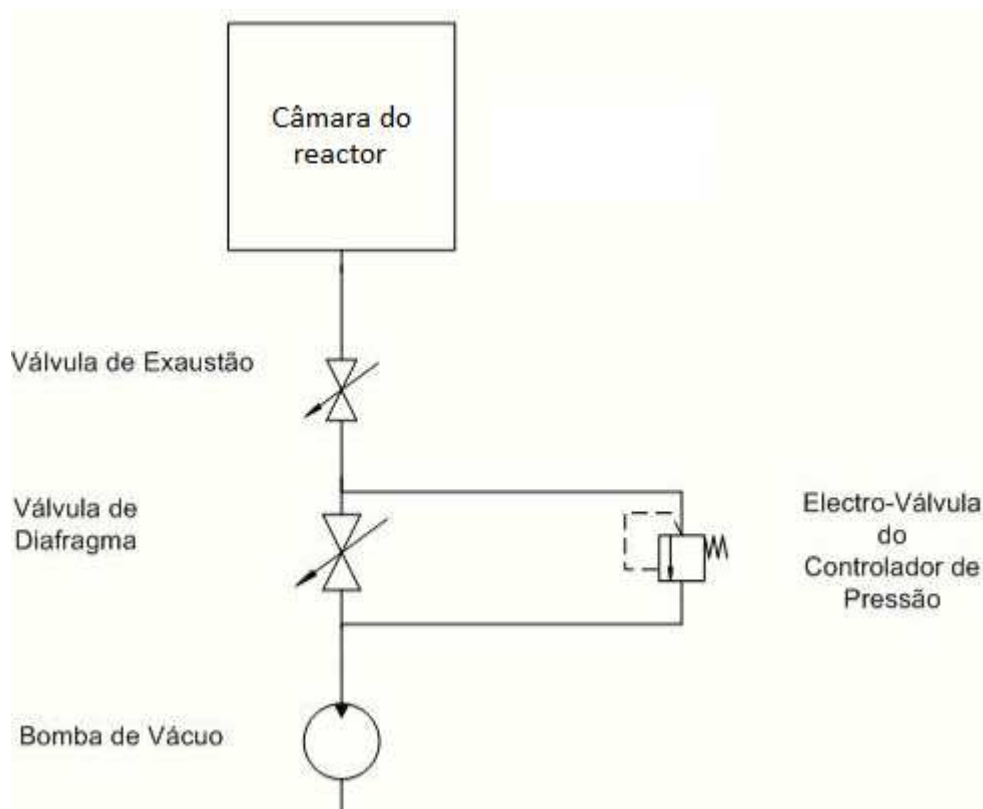


Figura 14 - Esquema de ligações de vácuo.

3.2.5 – Sistema de Medição e Controlo de Entrada de Gases

Os controladores dos Gases a utilizar são Mass Flow Controllers (MFC) da marca Bronkhorst. Os MFC estão ligados a uma unidade de leitura que permite ler e efectuar o controlo manual dos MFCs. O módulo de leitura possui ainda, caso seja necessário, um módulo de comunicação, que facilita a ligação ao computador através da porta série RS232 utilizando o protocolo de comunicação FLOWDDE.



Figura 15 – Controladores de fluxo de gás



Figura 16 – Unidade de leitura e controlo dos MFCs

3.2.6 – Sistema de Refrigeração

Atendendo ao facto do sistema MPCVD operar a temperaturas elevadas, a câmara de reacção e grande parte dos constituintes do sistema, estão sujeitos a um aumento da sua temperatura. É portanto necessária refrigeração para prevenir esse excesso de aquecimento de forma a não deteriorar componentes ou peças do sistema.

Como se verifica na figura 17, temos 3 saídas de água, uma para refrigerar a câmara, outra para o gerador de microondas e uma final para a fonte de alimentação.



Figura 17 – Ligações de água

O arrefecimento da parte superior do reactor, ou seja na zona acima da janela de quartzo, é feito por convecção, através de ar comprimido, uma vez que esta zona não está tão fortemente afectada pelas elevadas temperaturas que se fazem sentir no sistema. A figura 18 demonstra a refrigeração a ar utilizada.

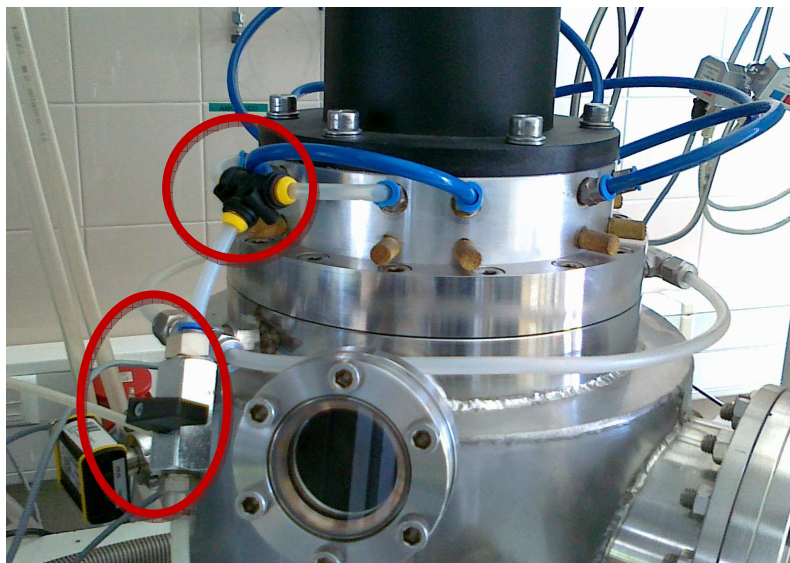


Figura 18 – Refrigeração a ar do topo da câmara

3.2.6.1 – Simulação do Sistema de Refrigeração

Devido à complexidade da câmara, foram realizadas algumas simulações (ver figuras 19 e 20) utilizando o programa Floworks (2010). As simulações permitiram obter uma previsão da refrigeração, em que se pode facilmente verificar que, com o caudal fornecido (cerca de 5l/min), uma entrada e uma saída não confere uma refrigeração completamente adequada, havendo mesmo zonas de estagnação de águas, o que leva a um arrefecimento deficiente da câmara.

Esta verificação leva a propor, no mínimo, mais uma entrada/saída de água, de forma a ter um regime mais turbulento, a evitar zonas de estagnação de águas e uma refrigeração mais uniforme no escoamento térmico.

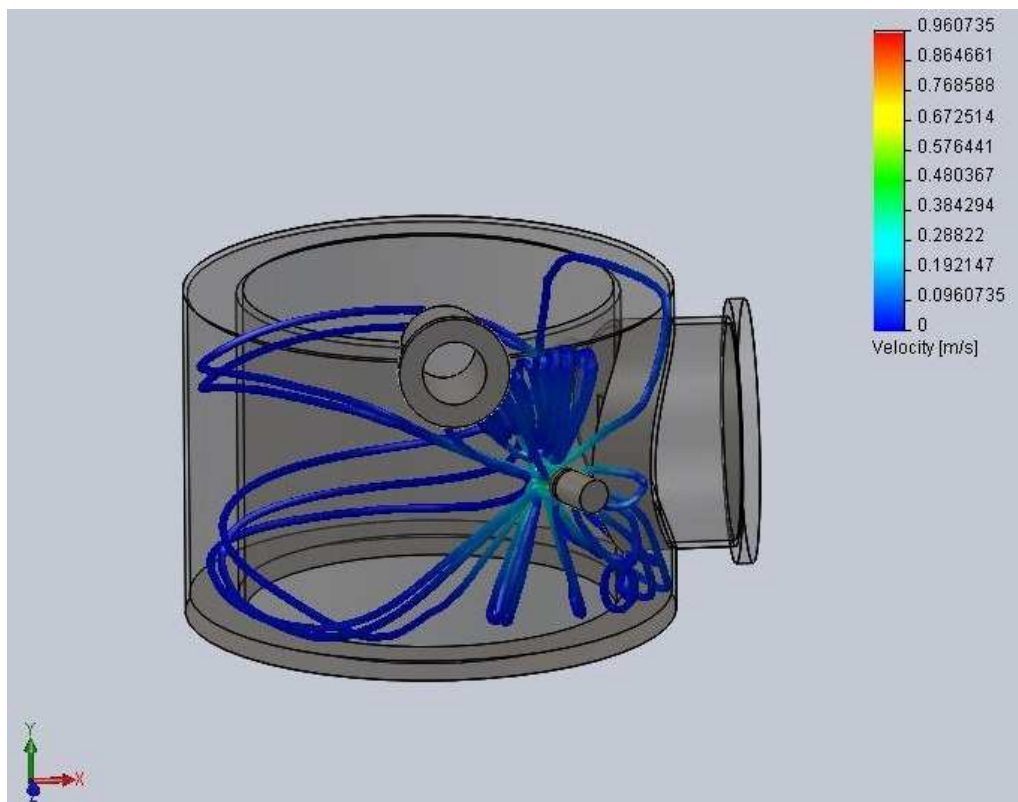


Figura 19 – Simulação da refrigeração

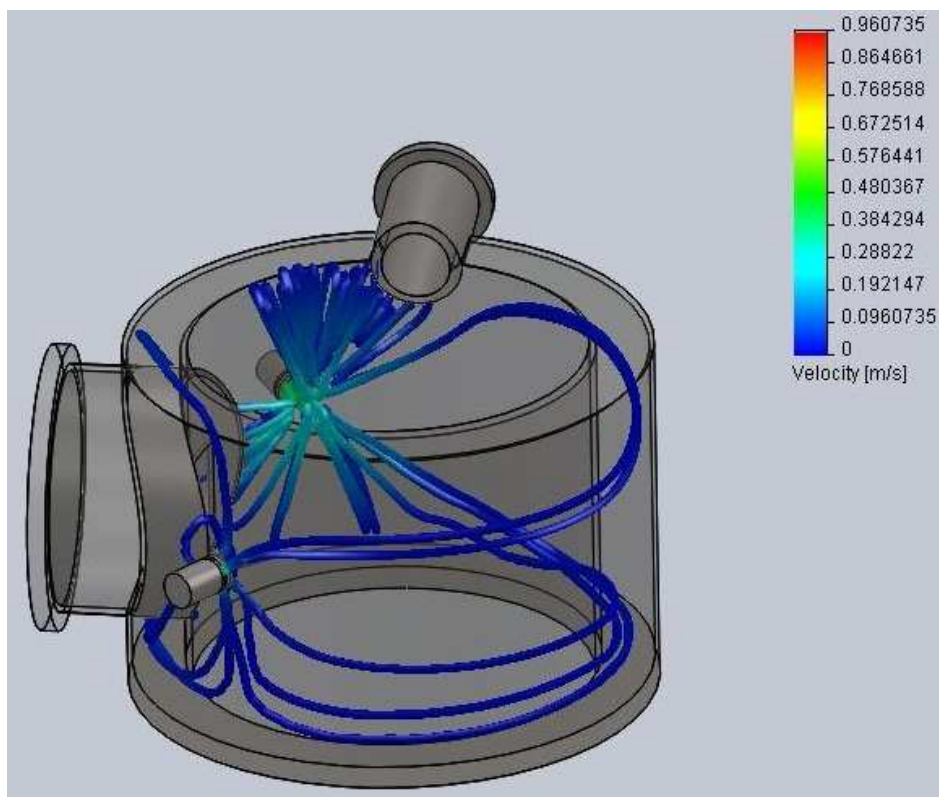


Figura 20 – Simulação da refrigeração noutra perspectiva

Se quisermos efectuar uma correcta análise para otimizar o arrefecimento, pode-se fazer ainda um cálculo teórico recorrendo a um programa de elementos finitos, como por exemplo o ANSYS. Este pressupõe o conhecimento prévio da temperatura na superfície interna da câmara durante as condições de deposição. Este valor apenas poderá ser obtido experimentalmente, por medição directa com uma sonda de temperatura.

No caso do estudo desta tese, este é possível de obter e seria o mais correcto, para tal, teria de se ter o reactor em completo funcionamento, pelo que esta análise faria mais sentido numa fase final para obtenção de valores muito próximos da realidade e efectuar alterações correctas.

Poderia fazer-se um estudo no sentido de identificar as condições de operação que são necessárias existir para que não seja atingido a temperatura limite de operação do material da câmara, mas este não seria o mais indicado, uma vez que as condições de trabalho reais podem ser facilmente obtidas.

3.2.7 – Esquema do Sistema MPCVD existente

Em seguida fica a representação do sistema MPCVD de que se trata nesta tese.

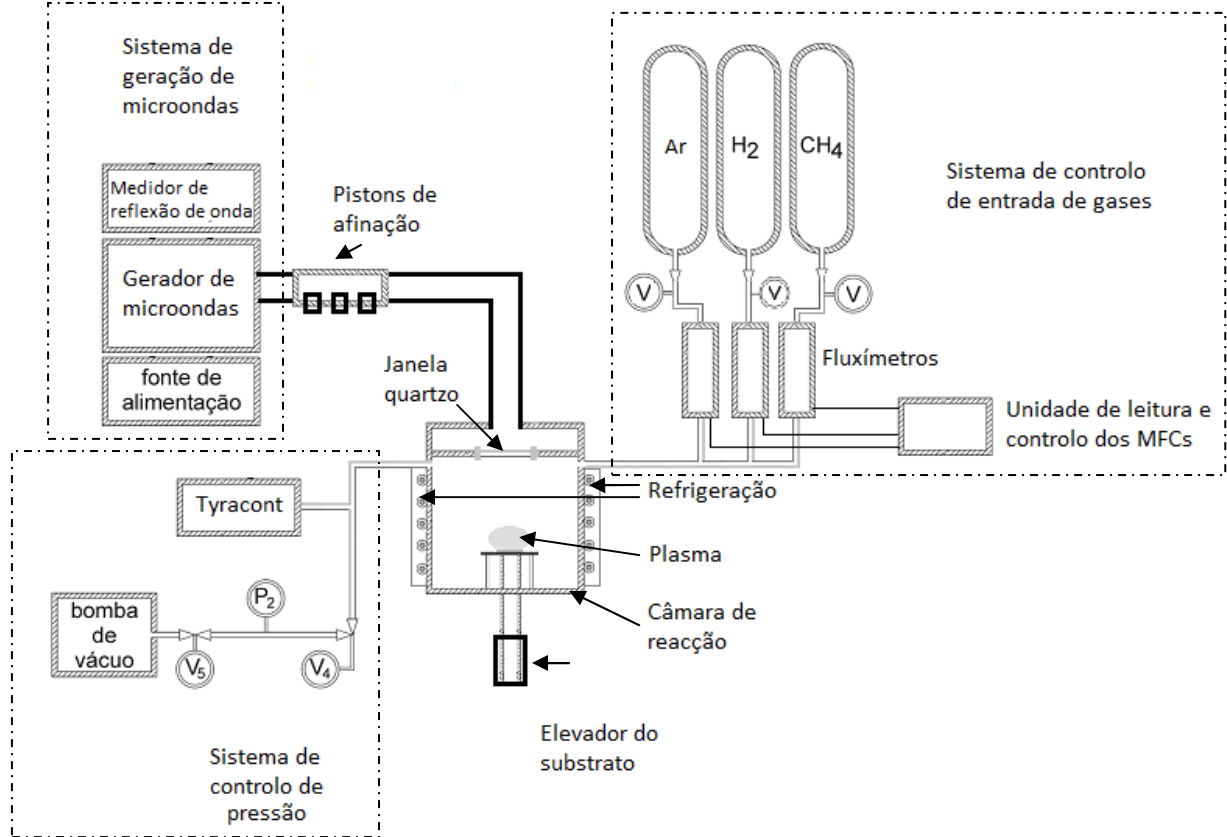


Figura 21 - Esquema do Sistema MPCVD existente

4 – Montagem e testes do sistema

Após o levantamento efectuado e registado na secção anterior, procedeu-se à montagem do sistema e respectivos testes.

4.1 – Câmara e sistema de controlo de pressão

O primeiro passo foi proceder à limpeza de todos os componentes e superfícies internas do sistema, em especial dos componentes que estarão sujeitos a vácuo.

A limpeza foi feita maioritariamente manualmente com a utilização de papel de limpeza e acetona (apenas nos componentes metálicos). A acetona foi utilizada pois além de permitir remover sujidade, confere uma boa remoção de gordura das superfícies. Alguns componentes, de menor dimensão, foram limpos numa banheira de ultra-sons.

Procedeu-se então à montagem da câmara do reactor, demonstrada anteriormente na figura 7, e sistema de controlo de vácuo.

A ligação dos blocos constituintes da câmara é maioritariamente efectuada por parafusos. Entre cada um destes blocos ou componentes são utilizados anéis (vulgo “o-rings”) poliméricos, de cobre ou de alumínio que têm como função vedar as ligações de forma a garantir o vácuo. Alguns destes anéis estavam danificados como se pode verificar na figura 22, o que levava a perdas de pressão. De referir ainda o cuidado em efectuar o aperto dos parafusos sempre de forma progressiva e cruzada, de forma a garantir a planaridade das superfícies a serem ligadas.

Em seguida foi ligada a bomba de vácuo e todo o sistema regulador de pressão para mais tarde controlar de forma automática a pressão dentro da câmara do sistema.

Com a câmara limpa e montada (montagem até à zona da janela de quartzo), começaram os testes de vácuo. O objectivo é que se obtenha uma pressão abaixo dos 1×10^{-2} Torr, no entanto só foi conseguida uma pressão de 3.5 a 4 Torr, após 1 dia de bombagem, como se pode verificar na figura 23.



Figura 22 – Estado dos O-rings



Figura 23 – Vácuo obtido nas primeiras simulações

Os valores obtidos indicam a existência de fuga ou fugas no sistema.

Existem algumas formas para tentar encontrar as fugas, incluindo a utilização de metanol em partes críticas, que ao entrar em contacto com a fuga, é sugada para o interior da câmara (a pressão no interior é inferior à pressão do exterior) o que origina a evaporação do metanol e consequentemente um aumento súbito de pressão. Esta técnica é mais útil e evidente quando as fugas são pequenas e já se consegue uma pressão de ordem de grandeza inferior a baixo da pressão atmosférica. Nesta fase inicial

os testes tiveram como objectivo descobrir as maiores fugas e mais fáceis de encontrar. Posteriormente procedeu-se também a uma análise por secções. Para análise das tubagens de entrada de gases, torneou-se uma peça, representada na figura 24, para fazer ligações directas à unidade de leitura de pressão.



Figura 24 – Ferramenta elaborada ao torno ligada a um T.

À medida que se iam eliminando fugas, ia-se montando o sistema e testando o que se encontrava montado, para não haver a possibilidade de no fim termos novamente fugas desconhecidas. Na figura 25 está representado um teste elaborado na montagem do sistema.

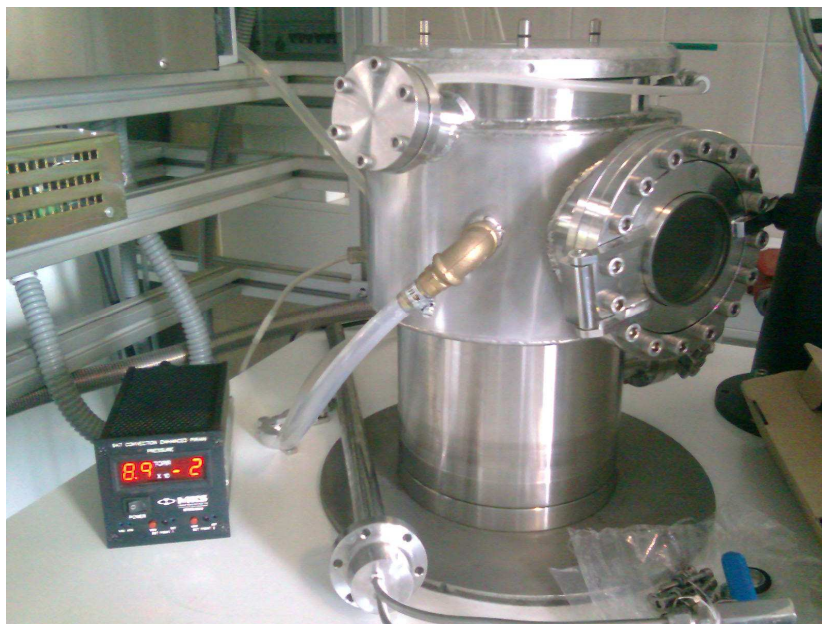


Figura 25 – Pressão obtida após reparação de algumas fugas



Figura 26 – Evolução da pressão obtida após reparações

Nalgumas partes do reactor, utilizaram-se peças de substituição para tentar encontrar ou solucionar problemas de vácuo encontrados. Como por exemplo, na figura 27 uma janela foi substituída com o intuito de encontrar fugas na janela anteriormente existente. Uma vez que a pressão obtida após substituição foi a mesma que anteriormente existia, em princípio, não haveria fuga nenhuma.

Acabou por ser um processo demoroso e trabalhoso, mas que ao fim de várias experiências, testes e substituições acabou por se revelar proveitoso conseguindo-se um vácuo nos valores pretendidos.



Figura 27 – Janela substituída

Após a resolução de vários problemas de vácuo, conseguiu-se obter a pressão desejada inferior a 1×10^{-2} Torr como se pode confirmar na figura 28 já com a unidade thyracont reparada.



Figura 28 – Pressão final obtida

4.2 – Sistema de entradas de gases

Nesta fase, e após reparação de algumas ligações já existentes, fez-se a conexão da admissão de gás à câmara do reactor. Para proceder a esta ligação tiveram de se comprar algumas peças, incluindo bi-cones e “T’s”. O material existente é todo da parker, mas

como são peças de valor elevado, inicialmente procurou-se comprar apenas bi-cones que fossem compatíveis com o material existente. O material parker é todo patenteado e portanto difícil de encontrar compatibilidades com marcas de linha branca ou mesmo de outros fornecedores incluindo alguns nacionais. Numa primeira abordagem bi-cones de latão foram testados mas revelaram-se ineficazes tanto para ligações em inox como em plástico. Desta forma, representados na figura 29, ligadores em “T” de um fornecedor que não *parker*, foram comprados por forma a reduzir os gastos e adaptados ao sistema.



Figura 29 – “T’s” de ligação

Como os ligadores parker estão soldados (ver figura 30) à câmara do reactor, não puderam ser substituídos, por forma que se tiveram que aproveitar “pontas” existentes e conectá-las numa ponta a material parker e na outra às novas peças adquiridas.



Figura 30 – Novo ligador na câmara

Os restantes ligadores foram utilizados para conectar gás metano, hidrogénio e argon aos controladores de fluxo, como se pode confirmar pela figura 31.

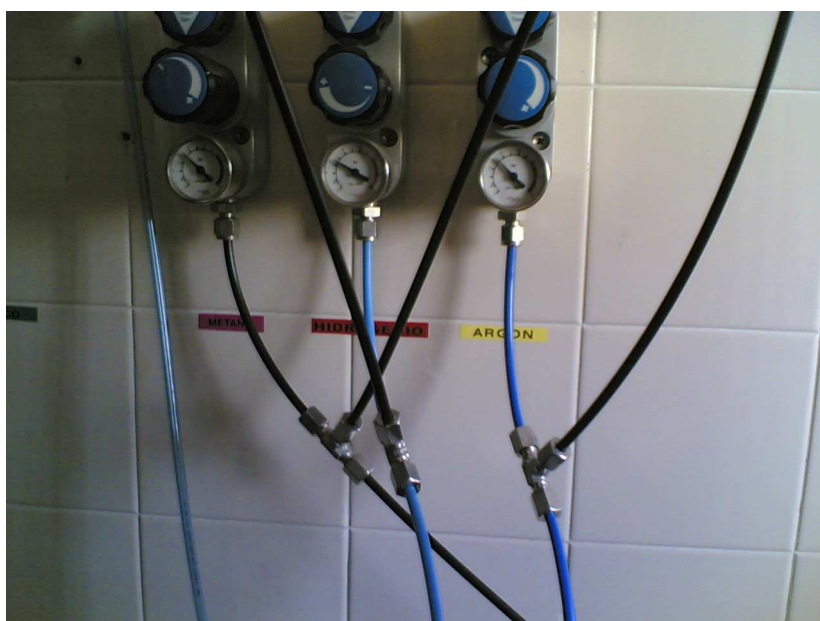


Figura 31 – Ligação à alimentação de gás

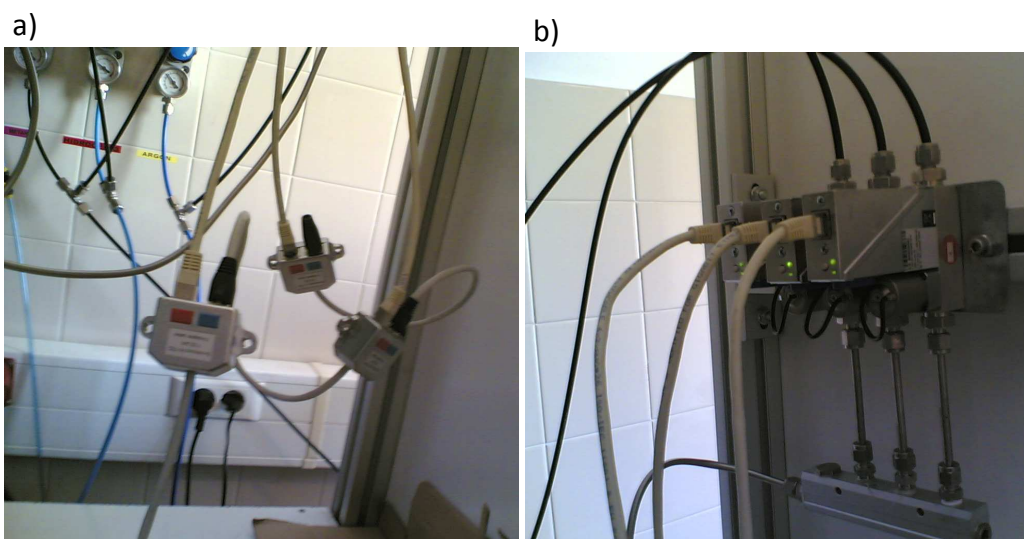


Figura 32 – Ligações dos controladores de fluxo

Uma vez que os MassFlow (ver figura 32 (b)) vêm calibrados de fábrica, apesar de poderem estar calibrados para um certo gás, poderiam não estar preparados para o fluxo necessário. Portanto tem que se fazer um cálculo de conversão de gás para poder utilizá-los para o gás pretendido com o caudal desejado.

$$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{fc} = 0,6$$

$$\text{CH}_4 - \text{fc} = 0,76$$

$$\text{Ar} - \text{fc} = 1,40$$

$$\text{H}_2 - \text{fc} = 1,01$$

$$\text{NH}_3 - \text{fc} = 0,77$$

Fc – Factor de conversão

$$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_4$$

$$\text{CH}_4 \text{ flow} = \text{X\%} * 0,76/0,6 = 1,266 * \text{X\%}$$

$$\text{Ar} \rightarrow \text{H}_2$$

$$\text{H}_2 \text{ flow} = \text{X\%} * 1,01/1,40 = 0,7214 * \text{X\%}$$

$$\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ar}$$

$$\text{Ar flow} = \text{X\%} * 1,40/0,72 = 1,8182 * \text{X\%}$$

$$\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2$$

$$\text{H}_2 \text{ flow} = \text{X\%} * 1,01/0,77 = 1,3117 * \text{X\%}$$

Estes valores de conversão, são posteriormente inseridos nos controladores de fluxo que regulam automaticamente a entrada de gás para a quantidade pretendida.

4.3 – Outros sistemas ou componentes complementares

Após a obtenção do vácuo pretendido, procedeu-se à correcta ligação dos aparelhos de controlo (fig. 34) e entrada de ar (fig. 33) por forma a controlar correcta e automaticamente a pressão existente na câmara.



Figura 33 – Ligações do sistema de vácuo utilizadas



Figura 34 – Ligações de controlo da pressão

As válvulas montadas foram a de exaustão que faz a ligação da câmara com o exterior, a válvula de diafragma que controla manualmente a restrição que se faz à bomba de vácuo e a electro-válvula do controlador de pressão que faz o controlo automático da passagem entre a bomba de vácuo e a câmara. Após esta montagem o sistema ficou pronto a arrancar como se pode ver na figura 35.



Figura 35 – Montagem completa do sistema

4.4 – Arranque do sistema

Com o sistema completamente montado e limpo, a pressão ao nível pretendido, ligações de gás efectuadas, refrigeração ligada e todos os sistemas em funcionamento, procedeu-se à ligação do sistema. Dando entrada de gás argon na câmara e ligando o gerador de microondas verificámos uma radiação electromagnética (luz) confirmando o início do funcionamento do sistema (ver figura 36). Ainda se efectuaram testes e afinações com os pistons da guia de onda para diminuir a reflexão de onda verificada, mas estes não se revelaram proveitosos, uma vez que essa diminuição não foi suficiente chegando apenas a uma reflexão de 96% e teria de baixar a valores muito proximos de zero.

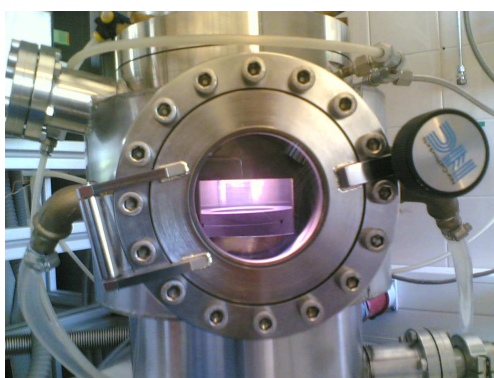


Figura 36 – Geração de plasma

5 - Conclusões e propostas de optimização

Num estudo deste género, torna-se de certa forma evidente que os mecanismos e sistemas envolventes num reactor MPCVD são de uma certa complexidade. Existem ainda, pequenos entraves que, se não forem rapidamente descobertos, poderão atrasar um processo deste género a larga escala. É portanto crucial fazer uma boa análise de toda a envolvença do sistema, de todos os aparelhos necessários, de todas as peças imprescindíveis e de que toda a construção do sistema foi cuidadosamente realizada.

Com base no estudo teórico feito, pode-se concluir que a deposição química a partir da fase vapor assistida de microondas é das formas de crescimento mais eficazes de um ponto de vista não económico mas sim de pureza do filme de diamante crescido. É um sistema com várias áreas de aplicação, principalmente na electrónica.

Uma grande ilação que se pode constatar, é que apesar de não terem sido criadas amostras físicas, o sistema está a poucos passos do funcionamento, sendo notável a semelhança com os parâmetros necessários ao arranque do sistema, excepto a reflexão de onda.

Existem melhorias no sistema a considerar. A refrigeração passando a duas ou três entradas/saídas ao invés de uma, que seria vantajoso e melhoraria a uniformização da refrigeração. Melhorar o acesso ao interior, facilitando o manuseamento e manutenção. Aplicar nucleação reforçada (BEN do inglês Bias-enhanced nucleation), segundo o qual um potencial negativo (tipicamente 100-200V) é aplicado ao aquecedor de substrato nos primeiros minutos de processo de deposição.

6 – Trabalhos futuros

Ainda que não completa, a realização deste trabalho conferiu experiência e uma boa visão sobre o sistema.

O primeiro passo, será afinar a reflexão de onda para valores próximos de zero, retirar amostras físicas e obter alguns dados necessários.

Com os dados obtidos, verificar quais das optimizações propostas fazem realmente sentido e são cruciais para o bom funcionamento do sistema.

Além das optimizações propostas há um conjunto de alterações que se podem efectuar.

Seguidamente são apresentadas, no sentido de melhorar e de modo a obter a máxima performance do sistema.

- Implementar um sistema de recuperação de água. Da forma como o sistema está a funcionar, a água de refrigeração é lançada para o esgoto. Este tratamento não é de forma alguma amigo do ambiente, pelo que a solução passa pela aplicação de uma unidade de frio, que deverá trabalhar em ciclo fechado, para reaproveitar a água de arrefecimento.

- Deverá ser realizado um estudo de caracterização de todo o sistema. Para efectuar este estudo é necessário executar um conjunto de deposições e de testes, alterando as condições de deposição e verificar o seu efeito na qualidade do filme depositado.

- Aplicar um registador de energia por forma a saber os gastos em energia que se tem com o sistema. Registrar os gastos por hora, por deposição, gastos médios, etc.

- Desenvolver um sistema/contador de horas de uso do equipamento. À semelhança de vários equipamentos industriais, estes servem para contabilizar as horas de uso, previsão da manutenção, registo de avarias, horas de serviço, etc.

7 - Referências bibliográficas

- [1] American Museum of Natural History – Diamonds
<http://www.amnh.org/exhibitions/diamonds/> acedido em 21/04/2010
- [2] Karl E. Spears, John P. Dismukes, “Synthetic diamond: emerging CVD science and technology”, Wiley Inter-Science, 1994
- [3] Tennant, S. 1797 *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **87**, 123.
- [4] Bundy, F. P. 1980 *J. Geophys. Res.* **85**, 6930.
- [5] Field, J. E. 1992 *The properties of natural and synthetic diamond*. Academico.
- [6] Eversole, W. G. 1958 US Patent nos 3030187, 3030188.
- [7] Deryagin, B. V., Fedoseev, D. V., Lukyanovich, V. M., Spitsyn, B. V., Ryanov, A. V. & Lavrentyev, A. V. 1968 *J. Cryst. Growth* **2**, 380.
- [8] Angus, J. C., Will, H. C. & Stanko, W. S. 1968 *J. Appl. Phys.* **39**, 2915.
- [9] Poferl, D. J., Gardner, N. C. & Angus, J. C. 1973 *J. Appl. Phys.* **44**, 1418.
- [10] Deryagin, B. V., Spitsyn, B. V., Builov, L. L., Klochov, A. A., Gorodetskii, A. E. & Smol’yanimov, A. V. 1976 *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **231**, 333.
- [11] Spitsyn, B. V., Builov, L. L. & Deryagin, B. V. 1981 *J. Cryst. Growth* **52**, 219
- [12] Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. & Setaka, N. 1982 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **21**, 183.
- [13] Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutsumi, M. & Setaka, N. 1982 *J. Mater. Sci.* **17**, 3106
- [14] Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. & Setaka, N. J. 1983 *Cryst. Growth.* **62**, 642.
- [15] Saito, Y., Matsuda, S. & Nogita, S. 1986 *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 565.
- [16] CORRÊA, W. L. A. *Contribuição para a síntese de diamante com dopagem de boro, nitrogênio ou enxofre*. Tese de doutorado, FEEC - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2004.
- [17] REGEL, L. L.; WILCOX, W. R. Diamond Film Deposition by Chemical Vapor Transport. *Acta Astronáutica*, Elsevier Science, v. 48, n. 2-3, p. 129-144, 2001.
- [18] Lawrence S. Pan and Don R. Kania, “Diamond: Electronic properties and applications”, Kluwer Academic Publishers, 1995
- [19] MRS Bulletin - Diamond Films: Recent Developments, 23-9, September 1998
- [20] Luiz Pereira, “Propriedades optoeletrônicas de diamante crescido a partir da fase gasosa” (PhD Thesis), Universidade de Aveiro, 2000
- [21] K. E. Spear, and M. Frenklach, Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, eds. K. E. Spear, and J. P. Dismukes (John Wiley & Sons, Inc.,1994).
- [22] H. Liu and D. S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995).
- [23] D. M. Bhusari, J. R. Yang, and L. C. Chen, Solid State Comm.; an international 18 journal 107, 301 (1998).
- [24] Y.-H. Chen, C.-T. Hu, and I.-N Lin, Appl. Surf. Sci. 113/114, 231 (1997).

- [25] M. A. Khan, M. S. Haque, and A. P. Malshe, Thin Solid Films 332, 93 (1998).
- [26] MAY, P. W. Diamond thin Films: a 21st-century material. **Phil. Trans.** The Royal Society, Londres, v. 358, p. 473-495, 2000.
- [27] Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. & Setaka, N. J. 1983 *Cryst. Growth.* **62**, 642.
- [28] Bachmann, P. K., Drawl, W., Knight, D., Weimer, R. & Messier, R. 1988 In *Diamond and diamond-like materials. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **EA-15**, 99.
- [29] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, Appl. Phys. Lett. **58**, 1036 (1991).
- [30] M. M. García, I. Jiménez, O. Sánchez, C. Gómez- Aleixandre and L. Vázquez sent to Phys. Rev. B.
- [31] M. Funer, C. Wild, and P. Koidl, *Surf. Coat. Technol.*, **74-5** (1995) 221.
- [32] - Technical Catalog ADIXEN – Alcatel Vacuum Technology France
- [33] - B.D. Ratner, A.S. Hoffman, A.S. Schoen, J.E. Lemons, Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine, Academic Press, New York, 1996.
- [34] - A.C. Shane, C. Monique, K.V. Yogesh, M.S. Erick, D.M. Michelle, K.D. Moore, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 14 (2003) 863.
- [35] - Victor Neto, Master thesis – Universidade de Aveiro, Pag. 21 (2004)
- [36] – Moro, J. R., Bonetti, L. F., Corat, E. J., Trava-Airoldi, V. J. e Amorim, A. Uso de plasma de hidrogénio para obtenção de diamante CVD de alta pureza em reactor MWCVD, 2006.
- [37] - Stuart M. Leeds. - University of Bristol - Characterisation of the Gas-Phase Environment in a MPCVD Reactor using Molecular Beam Mass Spectrometry, 1999